

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-057841

(43)Date of publication of application : 30.04.1980

| | |
|-------------|-----------|
| (51)Int.Cl. | G03C 1/72 |
| | G08G 8/28 |
| | G03F 7/08 |
| | G03C 1/52 |

(21)Application number : 53-129891

(71)Applicant : KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.10.1978

(72)Inventor : MATSUZAKI MASATOSHI

SHIMADA FUMIO

GOTO SEI

IWAKI AKIO

(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain proper alkaline solubility, excellent chemical and printing resistance, and good affinity for ink, by containing co-condensation polymer resin of phenol and cresol and aldehyde in a photosensitive composition containing o-quinonediazide compound.

CONSTITUTION: A photosensitive composition containing o-quinonediazide compound to be used in photolithographic printing or the like is mixed with co-condensation substance of phenol and cresol and aldehyde. Cresol may be either single or mixture of o-m-p, but m-p-mixture is preferably. The mixing ratio of phenol to cresol may be 1:9W9:1 by mol ratio. The weight average molecular weight of the co-condensation substance should be 700W6000. Aldehyde may be aliphatic or aromatic aldehyde, and formaldehyde or acetaldehyde should be preferable. The co-condensation substance should be compounded by 40W80wt% of the total solid matter of the photosensitive composition, and o-quinonediazide compound by 10W50wt%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—57841

⑬ Int. Cl.³

G 03 C 1/72

C 08 G 8/28

G 03 F 7/08

G 03 C 1/52

識別記号

1 0 3

庁内整理番号

6791—2H

7455—4 J

7267—2H

⑭ 公開 昭和55年(1980)4月30日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 感光性組成物

⑯ 特 願 昭53—129891

⑰ 出 願 昭53(1978)10月20日

⑱ 発 明 者 松崎正年

日野市さくら町1番地小西六写

真工業株式会社内

⑲ 発 明 者 島田文生

日野市さくら町1番地小西六写

真工業株式会社内

⑳ 発 明 者 後藤聖

日野市さくら町1番地小西六写

真工業株式会社内

㉑ 発 明 者 岩城昭男

日野市さくら町1番地小西六写

真工業株式会社内

㉒ 出 願 人 小西六写真工業株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番

2号

㉓ 代 理 人 桑原義美

発
明
書要
約

明 細 書

1. 発明の名称

感光性組成物

2. 特許請求の範囲

0—キノンジアジド化合物を含む感光性組成物において、フェノールおよびクレゾールとアルデヒドとを共縮重合させた樹脂を含有することを特徴とする感光性組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、0—キノンジアジド化合物を感光性成分として含む感光性組成物に関するものである。

0—キノンジアジド化合物は、活性光線の照射によりジアゾ基が分解し、カルボキシル基を生じてアルカリ可溶性となることが知られている。従って、0—キノンジアジド化合物を含む感光性組成物は、ポジ・ポジ型画像を得る感光性組成物として、感光性平版印刷版やフォトレジスト等に広く用いられてきた。

通常、かかる組成物は、0—キノンジアジド化合物単独では十分な画像強度、被膜形成性が得ら

要
約

れないため、アルカリ可溶性樹脂からなるバインダーと混合して用いられている。

アルカリ可溶性樹脂としては、従来、フェノールホルムアルデヒド樹脂やクレゾールホルムアルデヒド樹脂などが多く用いられてきた。(特開昭50—125806号公報等参照。)

ところが、フェノールホルムアルデヒド樹脂をバインダーとして用いるとアルカリ耐溶性が高過ぎ、現像過剰になりやすく、また親油性が乏しい欠点がある。

クレゾールホルムアルデヒド樹脂のうち、ロークレゾールホルムアルデヒド樹脂は、アルカリ耐溶性は良好であるが、分子量の大きいものを得ることが合成上難しく、そのためバインダーとして用いた場合耐薬品性、ひいては耐熱性が劣るといふ欠点を有している。

かかる0—キノンジアジド化合物及びアルカリ可溶性樹脂を含有する感光性組成物か、平版印刷版に應用される際、要求されることとして、自動現像機の現像液が新しい場合でも多数枚現像後の

銀粉現像液の場合でも、同程度に現像されなければならない事、印刷作業中の汚れ除去、カム引き等に用いられる各種薬品及び印刷中のアルコールを含んだ水に画線部が使されないための耐薬品性のあることが要求される。

また、ローリー混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂は、アルカリ溶解性が低く、バインダーとして用いた場合、耐薬品性を良好ならしめるため分子量の大きなものを用いると非画線部のアルカリ溶解性がは過ぎ、例えば銀粉現像液あるいは低アルカリ現像液で現像した時、非画線部の溶解不完全を生じてしまうという欠点がある。

本発明は上記の問題点を解決するためになされたものである。本発明の目的は適正なアルカリ溶解性を持ち、耐薬品性、耐刷性及び親インキ性の優れた感光性組成物を提供することにある。

本発明者らは、フェノールを融合成分として含むことによりバインダーのアルカリ溶解性が増加する事及び分子量を大きくすることにより、バインダーの耐薬品性が増大するという知見に基づき

上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、0-キノンジアジド化合物を感光性成分として含む感光性組成物において、バインダーとしてフェノール及びクレゾールとアルデヒドとの共縮合物を用いることにより本発明の目的が達成されることを見出した。

本発明に用いられるフェノール及びクレゾールとアルデヒドとの共縮合物は、フェノールとクレゾールの混合物をアルデヒドと重縮合させることにより得ることができる。フェノールと混合されるクレゾールは、0-ローリーの単独あるいは混合のいずれでも良いが、好ましくはローリー混合クレゾールが良い。フェノールとクレゾールの混合比はモル比で1:9~9:1の範囲が好ましい。1:9よりフェノールの割合が小さいと得られる感光性組成物は十分なアルカリ溶解性が得られず、1よりフェノールの割合が大きいとアルカリ溶解性がは過ぎ更に親インキ性に乏しい。フェノール及びクレゾールと重縮合されるアルデヒドとしてはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アクロレイン、フルフラール等の脂肪族及び芳香族アルデヒドである。そのうち好ましく

- 3 -

はホルムアルデヒドとアセトアルデヒドである。

共縮合物の分子量は、重量平均分子量で700~6000が好ましい。分子量が700より小さいと、得られる感光性組成物は十分な耐薬品性、ひいては十分な耐刷性が得られない。6000より大きいと耐薬品性は満足されるが、アルカリ溶解性が低過ぎる。なお、重量平均分子量の測定方法は拓殖ら、日本化学会誌、1972(4)、800に記載の方法により、GPCの測定結果を基に重量平均分子量を求めた。GPCの測定は下記の条件で行なったものである。

装置 日立635 Liquid Chromatograph
カラム Shodex A802 × A803 × A804 × A805
溶媒 蒸留テトラヒドロフラン
流速 1.5 ml/min.

本発明のフェノールおよびクレゾールとアルデヒドとを共縮合させた樹脂の含有量は感光性組成物中の全固形分に対し40~80重量%が好ましい。

本発明において、感光性成分として用いられる0-キノンジアジド化合物としては、0-ベンゾ

- 4 -

キノンジアジド、0-ナフトキノンジアジド等のスルホン酸クロライドと芳香族モノあるいはポリヒドロキシル化合物とのエステルが有用である。代表的な具体例としては、ベンゾキノン-1,2-ジアジドスルホンクロライドまたはナフトキノン-1,2-ジアジドスルホンクロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂またはクレゾールホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノン-1,2-ジアジドスルホンクロライドとビロガロールアセトン樹脂とのエステル等がある。

その他有用な0-キノンジアジド化合物としては公知の0-キノンジアジド化合物、例えば、特開昭47-5303号公報に記載されているポリジアクリルメタン重合体とキノンジアジドスルホネートとのエステル、特開昭48-63803号公報に記載されているビスフェノール-ホルムアルデヒド樹脂と0-キノンジアジドスルホンクロライドとのエステル、特開昭48-96575号公報記載の重合体アミンと0-キノンジアジド酸ハロゲン化合物との縮合物、特開昭49-17481号公報記

- 5 -

- 6 -

製のステレンモノマーとフェノール誘導体との重合体生成物と0-キノンジアジドスルホネートとの反応生成物等が挙げられる。本発明の感光性組成物において、0-キノンジアジド化合物は感光性組成物の全固形分に対し10~50重量%配合することが好ましい。

本発明の感光性組成物には更に必要に応じて各種添加剤を加えることができる。例えば塗布性を改良するための添加剤として、セルロースアルキルエーテル類、エチレンオキサイド系界面活性剤、含フッ素系界面活性剤を加えることができる。

また、塗膜の可塑性を改良するために可塑剤を加えることができる。例えばフタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、ブチルグリコレート、リン酸トリクレジル、アジピン酸ジオクチル等が有効である。

更に、ガム負けを防ぎ、液インキ性を向上させるための添加剤として、 γ -置換フェノールホルムアルデヒド樹脂、 γ -置換クレゾールホルムアルデヒド樹脂あるいはこれらに0-キノンジアジ

- 7 -

ド布される。使用する溶媒としては、メチルセロソルフ、エチルセロソルフ、メチルセロソルフアセテート、エチルセロソルフアセテート、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、エチレンジクロライド等があり、これらを単独あるいは混合して使用する。

塗布する際の塗布液組成は感光性組成物の全固形分が1~50重量%となることが望ましい。

本発明の感光性組成物を塗布する支持体は、アルミニウム板、亜鉛板、銅板、プラスチックフィルム、紙、プリント配線用銅・プラスチック板、クロム蒸着プラスチックフィルム等、用途に応じて選択される。

本発明の感光性組成物は、バインダーとして、フェノール及びクレゾールとアルデヒドを共重合体して得られる樹脂を用いているから、分子量が大きいにも拘わらず、非画像部のアルカリ溶解性か低減することがなく、それ故、印刷作業中の汚れ除去、カム引き等に用いられる各種薬品、及び印刷の際使用されるアルコールを含んだ蒸し水に

- 9 -

特開 昭55-57841(公)

ドのスルホン酸クロライドを混合させて得られる感光性樹脂等を加えることができる。置換基としては、 α -ブチル基、オクチル基、ベンジル基等のアルキル基およびフェニル基、トリル基等のアリル基が挙げられる。

更に、露光により可視画像を形成させるための感加剤を加えることもできる。例えば0-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライドと0-ナフトキノンジアジド化合物の充分解生成物と相互作用することによって、その色調を変える有機染料を加えることができる。有機染料としては、例えばビクトリアブルーB・BOH(保土ケ谷化学社製)、バテントブルー(住友三興化学社製)、スターンブルーII(BASF社製)、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン、フクシン等の塩基性トリフェニルメタン染料、オイルブルー#603(オリエント化学工業社製)、オイルレッド5B(オリエント化学工業社製)等の油溶性染料等をあげることができる。

本発明の組成物は溶媒に溶解して支持体上に塗

- 8 -

布する耐薬品性が良好であり、そのために耐腐性にも優れ、なにかつ酸劣化像部、あるいは供アルカリ現像液で現像しても非画像部は完全に溶解除去される等の優れた効果を発揮する。

本発明の組成物を支持体に塗布して得られた感光材料は半版印刷版、印刷用校正版、フォトマスク用フィルム等に適用され、例えば線画像、網点画像などを有する透明原図を感光面に密着して露光し、次いでアルカリ現像液にて現像することにより、原図に対してポジ型のレリーフ像が得られる。

アルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム等の水溶液があり、濃度は0.1~10重量%の範囲が適当である。また該現像液中に必要に応じて界面活性剤やアルコール等の有機溶媒を加えることもできる。

以下実施例によって、本発明を説明する。ただし、本発明の実施態様は、これらに限定されない。

- 10 -

実施例 1

電解エッチング法により砂目立てし、その後陽極酸化処理、更に熱水封孔処理を行なった厚さ0.24mmのアルミニウム板に、下記の組成の感光性組成物をホワラー塗布し、110℃で3分間乾燥を行ない平版印刷版を作った。

| | |
|---|-------|
| ナフトキノソン-1,2-ジアジド-5- | |
| スルホニルクロライドと α -クレゾール | |
| ホルムアルデヒド樹脂とのエステル | 5.0 g |
| フェノールと α -ブー混合クレゾールと | |
| ホルムアルデヒドの共縮重合樹脂(フェノールとクレゾールのモル比4:6、平均分子量1500) | 7.6 g |
| ナフトキノソン-1,2-ジアジド-5- | |
| スルホニルクロライドと α -ブー混合クレゾール | |
| ホルムアルデヒド樹脂との | |
| エステル | 1.0 g |
| FC-430(3M社製 界面活性剤) | 1.0 g |
| ビクトリアビュアフル-BOH | |
| (保土ケ谷化学社製) | 0.7 g |

- 11 -

α -クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂(分子量800)を含有させた以外は上記と全く同じ2種の感光性平版印刷版と比較したところ、先ず、 α -ブー混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂をバインダーとした平版印刷版は、30枚現像済みの現像で現像しても早くも非画像部が完全に溶解されず、色素残りを生じた。 α -クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂をバインダーとした平版印刷版は30枚現像済みの現像液で良好に現像されたもののこれに続く印刷テストでは、4万枚印刷後、早くも画像部の溶出が生じた。

実施例 2

実施例1と同様のアルミニウム板に下記の組成の感光性組成物をホワラー塗布し、110℃で3分間乾燥を行ない平版印刷版を作った。

| | |
|---|--------|
| ナフトキノソン-1,2-ジアジド-5- | |
| スルホニルクロライドとヒロガロール | |
| -アセトン樹脂とのエステル(特公昭43-28403号公報に記載の製法による。) | 1.09 g |
| フェノールと α -ブー混合クレゾールと | |

- 13 -

エチルセロソルブ

100 g

乾燥後の塗布重量は約2.8g/cm²であった。

かかる感光性平版印刷版上に網点写真のポジ原稿を密着し、メタルハライドランプを光源とし、70秒間露光を行なった。この時放射照度は 8×10^3 mJ/cm²であった。

次に、既に市販の感光性平版印刷版の菊全判8枚を現像した現像液(メタケイ酸ナトリウム(9水塩)の4%水溶液)で50℃、45秒の条件で自動現像機にて現像したところ、非画像部は完全に溶解され、色素残りもなかった。

こうして得られた印刷版を印刷機に取付け、25%インプロビアルアルコール溶液を洗水とし、ウルトラマゼンタインキ(東洋インキ社製)を印刷インキとして印刷したところ、10万枚印刷後も画像部に何ら異状は発見されなかった。

これに対し、バインダーとして、フェノールと α -ブー混合クレゾールとホルムアルデヒドの共縮重合樹脂の代わりに各々 α -ブー混合クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂(分子量1500)、 α -

- 12 -

ホルムアルデヒドの共縮重合樹脂

| | |
|---------------------------------|--------|
| (フェノールとクレゾールのモル比2:8、分子量1400) | 3.19 g |
| ナフトキノソン-1,2-ジアジド-5- | |
| スルホニルクロライドと α -ブー混合クレゾール | |
| ホルムアルデヒド樹脂とのエステル | 0.27 g |
| ビクトリアビュアフル-BOH | |
| (保土ケ谷化学社製) | 0.2 g |
| メチルセロソルブ | 32.2 g |

塗布量は乾燥重量で約2.8g/cm²であった。

かかる感光性平版印刷版上に実施例1と同様の露光を行った。

次に現像液(メタケイ酸ナトリウム(9水塩)の4%水溶液)を7倍希釈した現像液及び20倍希釈した低アルカリ現像液で各々20℃、1分間の条件でバット現像した。いずれも良好に現像できた。すなわち、非画像部は完全に溶解され、色素残りはなく、画像部は溶解されなかった。

一方、露光して得られた感光性平版印刷版をフ

- 14 -

レートクリーナー (ABCケミカル社製 ウルトラ
フレートクリーナー) に30分間浸漬したところ、
ほとんど溶出しなかった。これに対し、バインダ
ーとして、フェノールとローレー混合クレゾール
とホルムアルデヒドの共縮重合樹脂の代わりに、
各々ローレー混合クレゾール-ホルムアルデヒド
樹脂 (分子量1300及び650の2種)、フェノ
ール-ホルムアルデヒド樹脂 (分子量3000) を
含有させた以外は上記と全く同じ3種の感光性平
版印刷版で比較したところ、分子量1300のロー
レー混合クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂をバ
インダーとした印刷版は耐フレートクリーナー性
は良好であったが、20倍希釈の現像液による現像
の結果は非面線部の溶解が不完全であり、色素残
りを生じた。分子量650のローレー混合クレゾ
ール-ホルムアルデヒド樹脂をバインダーとした印
刷版は、20倍希釈の塩アルカリ現像液でも現像さ
れたが、フレートクリーナーに30分間浸漬した結
果は支持体の砂目が見える程度にまで溶解してし
まった。フェノール-ホルムアルデヒド樹脂をバ

インダーとした印刷版は、7倍希釈の現像液によ
る現像で、面線部まで溶解してしまい、現像イン
クPI-2 (富士写真フィルム社製) をスポンジに
含ませて、こすってもインクの消え方が非常に悪
かった。

実施例 3

実施例1と同様のアルミニウム板に下記の組成
の感光性組成物をホワラー塗布し、110℃で3分
間乾燥を行ない平版印刷版を得た。

| | |
|---------------------|-------|
| ナフトキノン-1,2-ジアジド-5- | |
| スルホニルクロライドとピロガロール | |
| -アセトン樹脂とのエステル | 1.09g |
| フェノールとローレー混合クレゾールと | |
| ホルムアルデヒドの共縮重合樹脂 (フェ | |
| ノールとクレゾールのモル比5:5、 | |
| 分子量2000) | 2.96g |
| ナフトキノン-1,2-ジアジド-5- | |
| スルホニルクロライドとローレーシャリ | |
| -フタルフェノール-ホルムアルデヒド | |
| 樹脂とのエステル | 0.45g |

- 15 -

- 16 -

パテントビューアブルー (住友三國 0.2g
化学社製)

メチルセロソルブ 32.2g

塗布量は乾燥重量で約2.8g/㎡であった。

かかる感光性平版印刷版について、実施例2と
同様の耐薬品性テスト及びやはり実施例2と同様
の露光、現像性テストを行なったところ、耐薬品
性については、面線部の溶出はほとんどなく、現
像性についても非面線部は完全に溶解され、色素
残りはなく、面線部は溶解されず、いずれも良好
な結果を得た。

実施例 4

実施例1と同様のアルミニウム板に下記の組成
の感光性組成物をホワラー塗布し、110℃で3分
間乾燥を行ない平版印刷版を得た。

| | |
|-----------------------|------|
| ナフトキノン-1,2-ジアジド-5- | |
| スルホニルクロライドとローレー | |
| ホルムアルデヒド樹脂とのエステル | 5.0g |
| フェノールとローレー混合クレゾールとホルム | |
| アルデヒドの共縮重合樹脂 (フェノ | |

| | |
|------------------|------|
| ールとクレゾールのモル比2:8、 | |
| 分子量2000) | 7.6g |
| ビクトリアビューアブルー-BUH | |
| (保土ケ谷化学社製) | 0.7g |
| フタル酸ジエチル | 0.7g |
| エチルセロソルブ | 100g |

かかる感光性平版印刷版について、実施例2と
同様の耐薬品性テスト及び実施例2と同様の露光、
現像性テストを行なったところ、耐薬品性につい
てはやはり面線部の溶出はほとんどなく、現像性
についても、非面線部は完全に溶解除去され、面
線部は溶解されず、いずれも良好な結果を得た。

代理人 桑原義典

- 17 -

- 18 -